Université Ibn Tofaïl
Faculté des sciences
Département de chimie
Kénitra

Année 2012/2013

Filière

SMC- S4

Module

Physico-Chimie des électrolytes
et
Techniques spectroscopiques et d'analyse

Elément de module

Physico-Chimie des électrolytes

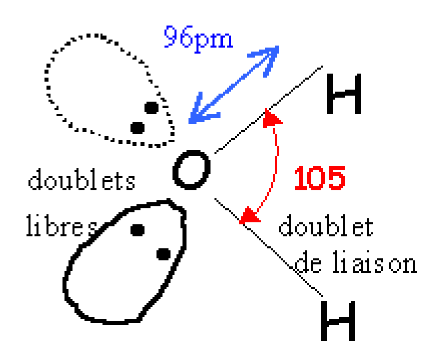
M. Cherkaoui

Sommaire

Chap1 Définitions

I. L'eau

La molécule d'eau peut être considérée comme un dipôle électrostatique du fait de la polarisation de la liaison O-H (différence d'électronégativité des atomes liés) et par la présence de 2 doublets non liants.



Moment dipolaire μ=1,84 D

Produit ionique de l'eau :

Ke=[H_3O^+][OH^-]= 10^{-14} à 25°C

Rôle de l'eau

Dissociant : Na^+Cl^- ⟶ Na^+ + Cl^-
Ionisant : HCl + H_2O ⟶ H_3O^+ + Cl^-

II Electrolyte

Milieu (liquide, parfois solide) pouvant manifester une conductibilité ionique c'est à dire que les charges sont transportées par les ions.

III Electrode

Matériau pouvant manifester une conductibilité électronique c'est à dire que les charges sont transportées par les électrons.

IV NOTION D'ACTIVITE

Lorsque l'on fait appel à la notion de concentration d'une espèce ionique, on considère son état solvaté idéal (solution suffisamment diluée), donc elle ne subit d'interactions énergétiques que de la part des molécules de solvant qui l'entourent.

Dans les conditions réelles interviennent des interactions électrostatiques entre les ions. Le coefficient d'écart à l'idéalité est appelé le coefficient d'activité.

La théorie de Debye – Huckel concerne la distribution des ions autour d'un ion donné et l'effet global de ces voisins ioniques sur les propriétés de la solution. Ils supposent que les ions de charge opposée se répartissent uniformément à une certaine distance de l'ion considéré (atmosphère ionique).

L'activité d'une solution ionique est reliée à la concentration par la relation :

$$\mathbf{a_i = \gamma_i . C_i}$$

γ est appelé **le coefficient d'activité**. Il dépend de la charge de l'ion considéré (i), de la concentration et de la charge de tous les ions dans la solution. Les facteurs qui affectent l'activité d'un ion (ou son coefficient d'activité) sont la taille effective de l'ion, les autres ions et le solvant qui exercent un champ électrique sur l'ion (force ionique de la solution).

- **Pour des solutions relativement diluées de concentration $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$**

En considérant les ions comme ponctuels, l'expression théorique qui fournit la valeur du coefficient d'activité ionique γ_i est :

$$\log \gamma_i = - AZ_i^2 (I)^{1/2} \qquad \text{Equation de Debye Huckel}$$

A : constante qui dépend de la température (0,5 mole $^{-1/2}$. l$^{1/2}$)

Z : charge de l'ion

I : force ionique

La force ionique I

La force ionique I d'une solution est définie par la relation

$$I = 1/2 \quad \sum C_i.Z_i^2$$

- C_i est la concentration
- Z_i est la charge de l'espèce ionique i.

La force ionique représente l'interaction entre les ions.

Exemple :

$C_{(NiSO4)} = 10^{-2}$ M

$$Ni\,SO_4 \rightarrow Ni^{2+} + SO_4^{2-}$$

$I = 1/2 \,.\, (2^2.10^{-2} + 2^2.10^{-2}) = 4.10^{-2}$ mole/l

$\log \gamma_+ = -0,5 \,.\, 2^2 (4.10^{-2})^{1/2} = -0,4 \rightarrow \gamma_+ = 0,398$ d'où $\mathbf{a}(Ni^{2+}) = 0,398.10^{-2}M$

$\log \gamma_- = -0,5 \,.\, 2^2 (4.10^{-2})^{1/2} = -0,4 \rightarrow \gamma_- = 0,398$ d'où $\mathbf{a}(SO_4^{2-}) = 0,398.10^{-2}M$

Remarque : D'un point de vue expérimental, on détermine $\gamma_\pm^2 = \gamma_+ . \gamma_-$ appelé le coefficient d'activité moyen.

- **Pour des solutions concentrations avec $C \rangle 10^{-2}$**

En considérant les ions comme des sphères de rayon :

$$\log \gamma_i = \frac{-A\,Zi^2\ I^{1/2}}{1 + B\ a\,I^{1/2}}$$

avec :

B : Constante = $0,33.10^8$ $cm^{-1}.\ mole^{-1/2}\ .\ l^{1/2}$

a : Distance minimale d'approche de l'ion considéré ou rayon ionique 3.10^{-8} cm (3Å)

I ~ 0,1 M à 0,2 M

Remarque :

γ_i a une signification énergétique. Dans son état solvaté idéal (solution infiniment diluée), une espèce ionique ne subit d'interactions énergétiques que de la part des molécules de solvant qui l'entourent. Dans les conditions réelles interviennent des interactions de nature

électrostatique c'est-à-dire interactions ions – ions dont l'importance augmente avec la concentration ionique du fait que l'éloignement entre les espèces diminue.

Dans le cas de H^+, le tableau suivant illustre la variation du coefficient d'activité avec la force ionique de la solution.

Ic (mole/l)	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
γ	0,975	0,966	0,931	0,914	0,86	0,83

- Le coefficient d'activité tend vers 1 pour des faibles concentrations ($< 10^{-4}$ M), donc dans les solutions diluées et dans ce cas **a** = C
- Dans le cas des solides purs, **a** = 1
- L'activité d'un gaz sous la pression atmosphérique = 1
- L'activité d'un liquide pur = 1

Dans les équilibres ioniques en solution aqueuses que nous étudions dans ce cours, seules les solutions diluées sont traitées et c'est la raison pour laquelle on considère que a = C, car $\gamma = 1$.

Chap2 Conductivité

I- **Principe**

I-1 Circulation d'un courant électrique.

Lorsque l'on relie par un galvanomètre (de bonne précision) deux électrodes de nature différente plongées dans une solution aqueuse, on constate une déviation du galvanomètre. Cela constitue la preuve du passage d'un courant dans le circuit.

Dans le circuit extérieur, le courant électrique est du à un déplacement d'électrons. Au niveau de la solution, le courant se traduit par un déplacement d'ions. Ainsi, la conductivité d'une solution représentera la capacité avec laquelle se déplaceront les ions.

I-2 Mesures de conductivités.

Elles sont réalisées grâce à un conductimètre. C'est un appareillage muni de deux plaques en platine platiné conductrices parallèles de section s, séparées par une distance l dont le principe est basé sur celui du pont de Wheastone (voir cours d'électricité). Le rapport k = l/s dépend de la cellule. Un courant alternatif entre les deux électrodes est appliqué afin d'éviter leur polarisation. La tension appliquée (faible) aux électrodes et le courant circulant dans la solution sont proportionnels. Les solutions ioniques se comportent comme des conducteurs ohmiques.

$$\mathbf{E\ (V) = R_e\ I\ (A)} \qquad\qquad \mathbf{I\ (A) = G\ E\ (V)}$$

R_e résistance de la solution (en ohms, Ω) G conductance de la solution (en Ω^{-1})

$$\mathbf{R_e = \rho\ l/s} \qquad \text{et} \qquad \mathbf{G = 1/\ R_e = \chi\ s/l} \qquad \text{avec} \quad \chi = 1 / \rho$$

ρ : résistivité de l'électrolyte (Ω.cm) S : section des électrodes (cm^2)
l: distance entre les deux électrodes (cm) χ: Conductivité spécifique de la solution ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)

II- Conductivité équivalente

La conductivité spécifique n'est pas une grandeur pratique pour évaluer correctement les phénomènes de conduction dans les solutions. En effet, la même solution à diverses concentrations aura des conductivités différentes uniquement parce qu'un volume donné de ces solutions ne contiendra pas les mêmes quantités d'ions.

Ainsi, on a défini la conductivité équivalente (pour des solutions faiblement concentrées ($c < 10^{-2}$ $mol.l^{-1}$). Elle traduit l'aptitude d'un ion à transporter des charges électriques parmi les molécules d'eau de la solution.

$$\Lambda_{eq} = \chi / c_{eq}$$

C_{eq} : concentration de la solution en mole d'eq.

Si C_{eq} est exprimée en mole d'eq. l^{-1} $\Lambda_{eq} = 1000\,\chi / c_{eq}$ où Λ_{eq}: $(\Omega^{-1}\,cm^2\,(mole.d'eq)^{-1}$

III- Loi empirique de Kohlrausch

Lorsque la concentration c_{eq} tend vers zéro, la conductivité équivalente devient indéterminée. Kohlrausch et ses collaborateurs, après avoir essayé de la déterminer expérimentalement, ont constaté deux comportements distincts des électrolytes à température donnée. En effet, la conductivité équivalente variait linéairement ou non en fonction de la racine carrée de la concentration suivant les solutions.

Les électrolytes dit forts conduisent à des droites de pente négative pour

$\Lambda_{eq} = f(\sqrt{c})$ et ceux qui tendent tangentiellement vers la limite linéaire sont appelés faibles.

Donc, pour les électrolytes forts (HCl, KCl, KNO_3 ..) : $\Lambda_{eq} = A - K(\sqrt{c})$

Quand c tend vers zéro, l'extrapolation de la droite donne $\mathbf{A = \Lambda^0}$, conductivité équivalente limite, K est une constante empirique dépendant de l'électrolyte.

$$\Lambda_{eq} = \Lambda^0 - K(\sqrt{c})$$

Pour les électrolytes faibles : $\Lambda_{eq} = \alpha\Lambda^0 - K\,\alpha^{1.5}(\sqrt{c})$ α : coefficient de dissociation.

IV- Propriétés

1- Lorsque la solution contient plusieurs ions, la conductivité spécifique de la solution est la somme des conductivités spécifiques de tous les ions. On considère, pour des solutions suffisamment diluées, que les mouvements des ions sont indépendants.

$$\chi = \sum \chi_i$$

2- A grande dilution, il faut tenir compte de la contribution du solvant χ_s.

$$\chi = \chi_s + \sum\chi_i$$

3- Lorsque la solution contient plusieurs ions, la conductivité équivalente limite de la solution est égale à la somme des conductivités équivalentes limites de tous les ions.

$$\Lambda^0 = \sum \Lambda^0_i$$

V- Mobilité

V1- Définition

Quand on applique à un ion un champ électrique E, sa vitesse de déplacement dans la solution augmente jusqu'à ce que les forces de frottement F_f équilibrent la force électrique F_e, puis sa vitesse devient constante. Cette vitesse limite est appelée mobilité (u)

$F_f = 6 \pi \mu v_i r_i$ (loi de Stockes, cours de mécanique)

μ : viscosité du milieu (poise, g.cm-1.s^{-1})

v : vitesse de déplacement (cm.s^{-1})

r_i : rayon de l'ion (cm)

$F_e = Zi\ e\ E$, e étant la charge de l'électron.

Si $F_f = F_e \rightarrow 6 \pi \mu v_i r_i = Zi\ e\ E$

D'où $$v_i = \frac{Zi\ e\ E}{6 \pi \mu r_i}$$

On définit la mobilité $u_i = v_i / E = Zi\ e / 6 \pi \mu r_i$

V.2- Relation entre mobilité et conductivité.

La contribution de chaque ion est proportionnelle à la concentration de l'ion, à sa mobilité et à la valeur absolue de sa charge. Le facteur de proportionnalité est le faraday.

$$\chi = F\ Zi\ u_i\ C_i = F\ u_i\ Ceq_i$$

$$\Lambda_{eqi} = F\ u_i$$

Ainsi, la conductivité de la solution est égale à : $\chi = F \sum Zi\ u_i\ C_i = F \sum u_i\ Ceq_i$

d'où $\Lambda_{eq} = F \sum u_i$

On peut également définir le nombre de transport : la fraction de courant transportée par chaque ion.

$$t_i = \frac{Zi\ u_i\ C_i}{\sum Zi\ u_i\ C_i} = \frac{\Lambda_{eqi}}{\Lambda_{eq}}$$

VI- Paramètres influençant la conductivité

VI-1 Température

L'élévation de la température entraîne une augmentation de la mobilité de l'ion par conséquent une meilleure conductivité de la solution. En effet, la viscosité de l'électrolyte, dans ce cas, diminue entraînant des forces de frottements plus faibles.

Exemple : Pour H_2SO_4 0.02N

T°C	18	25	50	75
$\Lambda^0 (\Omega^{-1} cm^2 (mole.d'eq)^{-1}$	353	405	501	560

VI-2 Solvant

La conductivité de la solution varie avec le milieu utiliséExemple : Pour KI

Solvant	Eau	Méthanol	Phénol	Benzonitrile
$\Lambda^0 (\Omega^{-1} cm^2 (mole.d'eq)^{-1}$	150	63	54	65

VII- Application

*Soit de l'acide chlorhydrique que l'on neutralise par de la soude.

- Initialement t = 0 : H^+ et Cl^-

Au cours du dosage, la réaction est

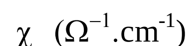
$$\mathbf{H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Cl^- + Na^+}$$

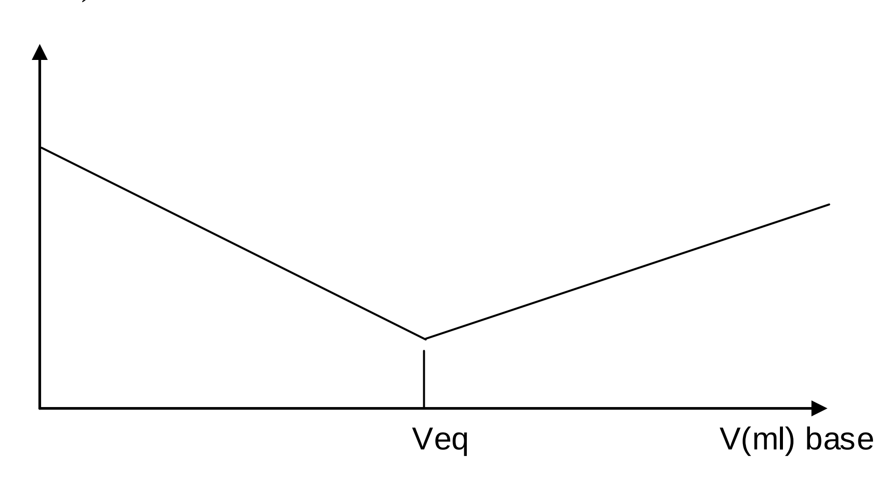
- Avant l'équivalence

On remplace des ions H^+, $\Lambda^0 (H^+) = 350\ \Omega^{-1}\ cm^2\ (mole.d'eq)^{-1}$ par des ions Na^+ $\Lambda^0 (Na^+) = 50\ \Omega^{-1}\ cm^2\ (mole.d'eq)^{-1}$ donc la conductivité va diminuer.

- Après l'équivalence,

Nous avons de la soude en excès (Na^+, OH^-). La conductivité va augmenter.
Ainsi, la courbe de dosage aura la forme suivante.





.

Chap 3 REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

I- Historique

Vers la fin du XVIII siècle, Luigi Galvani montre que la contraction des membres inférieurs de la grenouille peut produire un courant électrique. Ce brillant physicien et médecin italien vient de mettre au jour l'une des facettes de l'électrochimie: la production d'énergie électrique à partir d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Quelques temps plus tard, son compatriote Alessandro Volta interprète de manière rationnelle la découverte de Galvani et devient l'un des précurseurs de toute l'électrochimie [(1800): A. Volta : la première pile électrique]. En 1832, Faraday en formule les lois fondamentales de l'électrochimie, et au début du XXe siècle, Nernst développe la théorie des potentiels électrochimiques.

II- Définition

Les phénomènes essentiels de l'électrochimie sont constitués des transformations désignées par « réactions électrochimiques ». Ils correspondent à un transfert de charges entre l'électrolyte et l'électrode. La zone dans laquelle se produit ce transfert est appelée interface.

Système électrochimique : L'ensemble constitué d'un électrolyte, d'une électrode et d'un couple Réd/Ox.

III- Rappel des notions de base

Les réactions d'oxydoréductions sont des processus au cours desquels un transfert d'électrons se produit entre les espèces réagissantes.

Couple Ox/Red

$$Ox + n\,e^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red$$

La forme susceptible de **fixer des électrons** est appelée forme oxydée ou "**oxydant**" (notée Ox). La forme susceptible de **céder des électrons** est appelée forme réduite ou "**réducteur**" (notée Red).

IV Condition d'équilibre

L'équilibre est établit lorsque le Potentiel électrochimique Ũ des oxydants est égal au potentiel électrochimique des réducteurs

Ũ (ox) + n Ũ (e-) = Ũ (red)

Le Potentiel électrochimique est une grandeur thermodynamique, en joules par moles, équivalent au potentiel chimique mais tenant compte des espèces électriquement chargées. On le définit ainsi :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi^j$$

où : μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i ;
$z_i F$, sa charge électrique, z_i étant son nombre de charge et F étant le Faraday ;
φ^j est le potentiel électrostatique de la phase j, appelé aussi potentiel Galvani.

V Potentiel chimique

Par définition, le potentiel chimique d'un constituant μ_i est la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à la quantité de matière, les autres variables du système étant constantes.
En effet, la fonction enthalpie libre G est une fonction d'état

$$G = f(p, T, n_i)$$

donc sa différentielle totale est exacte, elle est égale à la somme des différentielles partielles par rapport à chaque variable:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} \cdot dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} \cdot dn_i$$

D'où

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

Par ailleurs, Euler a montré que

$$G_{T,p} = \sum_i n_i \cdot \mu_i$$

D'où

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

Par identification des deux expressions de dG, on obtient la Relation de Gibbs–Duhem

$$\boxed{\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP}$$

A température constante

$$\sum_i n_i d\mu_i = VdP$$

<u>Pour un gaz parfait</u>

$$\sum_i n_i d\mu_i = Vd(nRT/V) = RTdn$$

Pour un corps pur

n dµ = RT dn ⟹ dµ = RT dn/n d'où $\mu(T) = RT \ln(n/n_o)$

donc

$$\mu(T) = \mu_0 + RT \ln n$$

Avec μ_0 Potentiel chimique standard

<u>Pour un gaz liquide</u>

$$\boxed{\mu(T) = \mu_0 + RT \ln a}$$

Application : Retrouver la Relation de NERNST

$$Ox \quad + \quad n\,e^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red$$

$$E = E°_{(Ox/Red)} + (RT/n\,F)\ Ln\ [Ox]/[Red].$$

$Ln = 2{,}3\ log$, $T = 298\ K$, $R = 8{,}32\ j.K^{-1}.mol^{-1}$ et $F = 96500\ C$.

$$\Rightarrow \quad \mathbf{E = E°_{(Ox/Red)} + (0{,}06/n)\ log\ [Ox]/[Red].}$$



Chap4 CONDUCTEURS ELECTRONIQUES

I- Electrode de 1ère ordre (espèce)

Elle est constituée d'un élément en contact avec une solution contenant un ion relatif à cet élément.

I.1- Electrode métallique

Un métal M qui plonge dans une solution contenant M^{n+}. Le cation participe à la réaction de transfert.

M^{n+}/M

M^{n+} ne$^-$ ↔ M

$E_1 = E°(M^{n+}/M) + 0.06/n \log a(M^{n+})$

I.2 - Electrode à gaz

Un gaz peu soluble barbote dans une solution contenant un de ses ions, un fil de platine assurant le contact. **(E.N.H)**

$Pt / H_2 / HCl$

$\frac{1}{2} H_2 \leftrightarrow H^+ + 1e^-$

$E = E°(H^+/H_2) + 0.06 \log a(H^+)/P_{H2}$

Par convention, le potentiel de l'électrode normal à hydrogène a été choisi égal à zéro, $E°(H^+/H_2) = 0$, $a(H^+) = 1$ mole/l $P_{H2} = 1$ atm

I.3- Electrode à amalgame

Dans certains cas, les métaux sont très réactifs, ils sont amalgamés
Exemple : le sodium

Na(Hg)/ Na^{+}

II- Electrode de 2ème ordre (espèce)

Elle est constituée d'un métal recouvert d'un sel de ce métal et plongeant dans une solution contenant l'anion de ce sel.

Ag /AgCls /KCl

$Ag \leftrightarrow Ag^{+} + 1e^{-}$		$E_1 = E°(Ag^{+}/Ag) + 0.06 \log a(Ag^{+})$
$Ag^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow AgCl$		$Ks(AgCl) = a(Ag^{+}).\, a(Cl^{-})$
$Ag + Cl^{-} \leftrightarrow AgCl + 1e^{-}$		$E_2 = E°(AgCl) - 0.06 \log a(Cl^{-})$

A l'équilibre : $E_1 = E_2$

Donc $E°(Ag^{+}/Ag) + 0.06 \log a(Ag^{+}) = E°(AgCl) - 0.06 \log a(Cl^{-})$

Or $Ks(AgCl) = a(Ag^{+}).\, a(Cl^{-})$

$$\mathbf{E°(AgCl) = E°(Ag^{+}/Ag) + 0.06 \log Ks(AgCl)}$$

III- Electrode rédox

Elle est constituée par une électrode métallique inattaquable plongeant dans une solution contenant le couple OX/Red. **Fe^{+++}/ Fe^{++}**

$Fe^{++} \leftrightarrow fe^{+++} + 1e^-$

$$E = E° (Fe^{3+} / Fe^{2+}) + 0.06 \log a (Fe^{3+}/ Fe^{2+}).$$

IV – Electrodes sélectives

IV.1 Membranes

Supposons qu'il existe une membrane entre deux solutions α et β telle qu'un seul ion puisse franchir cette interface.

Le potentiel est donné par l'expression

$$E = 0.06 \log a_i(\beta)/a_i(\alpha)$$

IV.2 Membranes solides

Ce sont des électrolytes solides à la surface desquels s'adsorbent (se collent) préférentiellement certains ions. La plus connue est constituée d'un monocristal de LaF_3, dopé à EuF_2 pour créer des trous dans le réseau des fluorures qui permettront une conduction de l'ion F^-.

V.3 Electrode de verre

C'est une électrode particulière car elle ne met pas en jeu un transfert d'électrons. Elle est constituée d'une membrane mince vitreuse (50µm) remplie de HCl dans laquelle plonge un fil d'argent recouvert d'AgCl. Lors des mesures de pH, on immerge la membrane dans la solution et on mesure le potentiel de cette électrode par rapport à une électrode de référence.

$Hg/Hg_2Cl_2/Hg$/solution étudiée/Membrane de verre/HCl(0.1M)/AgCl/Ag

La différence de potentiel aux bornes ne dépend que du potentiel entre la membrane de verre et la solution à étudier. Si de plus, cette membrane est sélective de l'ion H^+, on obtient

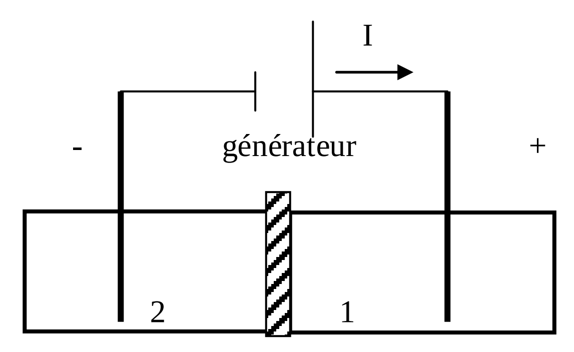
$$\mathbf{E = Cte + 0.06 \log a (H^+).}$$

Chap5 Electrolyse et Piles.

I – **Electrolyse**

I-1 Cellule d'électrolyse

Une cellule d'électrolyse est constituée de l'association de deux compartiments, c'est-à-dire de deux récipients, chacun rempli d'un électrolyte et dans lequel plonge une électrode. Ces deux demi cellules sont séparées par une paroi poreuse ou être totalement distinctes l'une de l'autre et reliées par un générateur de courant.



L'électrode où aura lieu une oxydation sera l'anode. C'est le pôle positif (+)

L'électrode où aura lieu une réduction sera la cathode. C'est le pôle négatif (-)

I-2 Principe

Soit un système Ox/Réd en solution, lorsque l'on plonge une électrode de platine, il s'établit l'équilibre suivant

$$\mathrm{Ox} + n\,e^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Red}$$

Le potentiel pris par l'électrode est donné par la relation de Nenrst :

$$\mathbf{Eeq = E°_{(Ox/Red)} + (0{,}06/n)\ log\ [Ox]/[Red].}$$

Pour favoriser l'une ou l'autre des réactions électrochimiques (sens 1 ou 2), il faut imposer un potentiel **E ≠ Eeq**.

Si E > Eeq on favorise l'oxydation Si E< Eeq on favorise la réduction

Dans le cas de notre cellule, Si Eq_1 est le potentiel pris par l'électrode dans le compartiment 1, pour avoir une oxydation, il faut que le potentiel V_a de la borne A du générateur soit supérieur à Eeq_1 **(** $V_a > Eeq_1$ **)**. Par contre, Si Eeq_2 est le potentiel pris par l'électrode dans le compartiment 2, pour avoir une réduction, il faut que le potentiel V_b de la borne b du générateur soit inférieur à Eeq_2. **(** $V_b < Eeq_2$ **).**

Ainsi $\quad \mathbf{V_a > Eeq_1}$

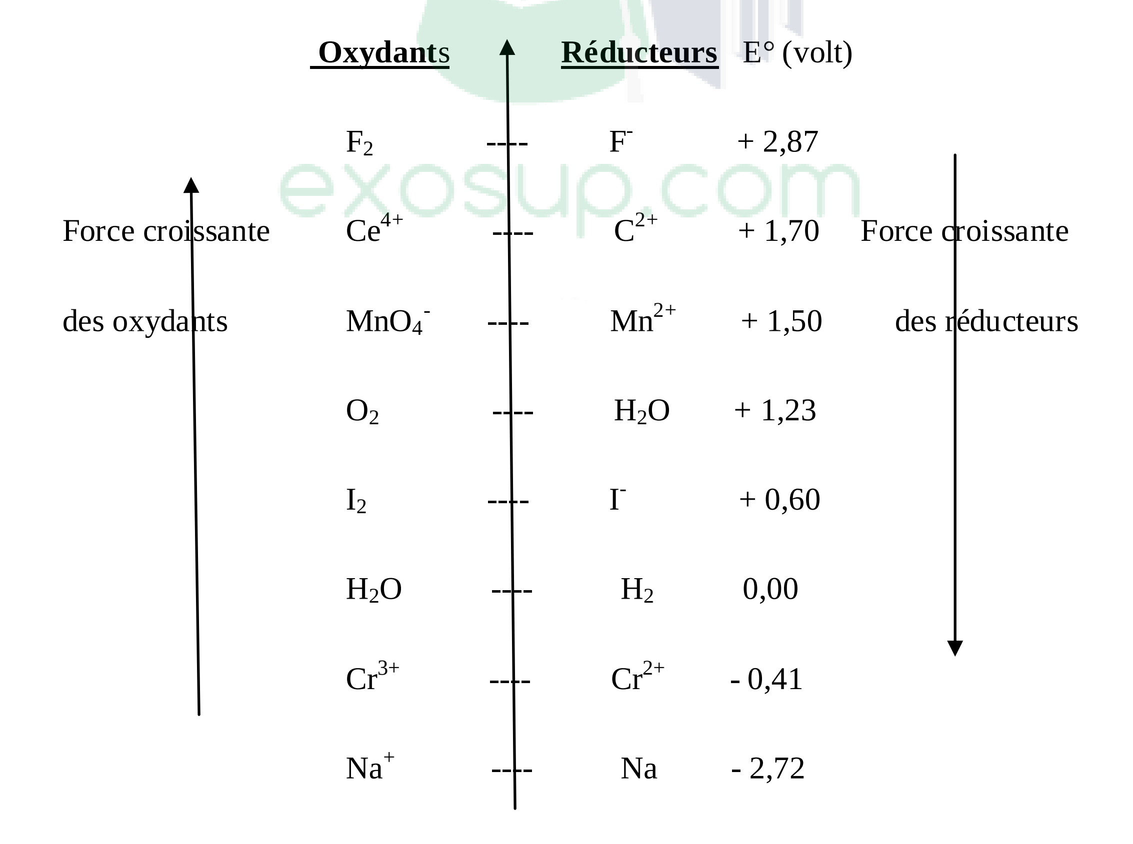
$$\mathbf{V_b < Eeq_2 \quad \Rightarrow \quad -V_b > -Eeq_2}$$

D'où la différence de potentiel appliquée aux bornes du générateur pour provoquer une oxydation dans le compartiment 1 et un réduction de le compartiment 2 est :

$$\mathbf{V_a - V_b > Eeq_1 - Eeq_2} \qquad \textbf{Avec } \mathbf{Eeq_1 > Eeq_2}$$

I-3 Echelle des potentiels normaux

Ils sont mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène : $Pt/H_2/H^+$



	Oxydants		**Réducteurs**	E° (volt)	
	F_2	----	F^-	+ 2,87	
Force croissante	Ce^{4+}	----	C^{2+}	+ 1,70	Force croissante
des oxydants	MnO_4^-	----	Mn^{2+}	+ 1,50	des réducteurs
	O_2	----	H_2O	+ 1,23	
	I_2	----	I^-	+ 0,60	
	H_2O	----	H_2	0,00	
	Cr^{3+}	----	Cr^{2+}	- 0,41	
	Na^+	----	Na	- 2,72	

Remarques :

a)Un oxydant est d'autant plus fort que la valeur du potentiel est élevée

b) Un réducteur est d'autant plus fort que la valeur du potentiel est faible

c)Un oxydant va réagir sur tous les réducteurs situés en dessous de lui sur l'échelle E°

I-4 Prévision des réactions

En général, plusieurs réactions d'oxydation et de réduction sont possibles néanmoins, elles ne peuvent se dérouler simultanément.

a- Parmi les éléments oxydables, celui dont le potentiel est le moins élevé est d'abord oxydé.
b- Parmi les éléments réductibles, celui dont le potentiel est le plus élevé est d'abord réduit..

II- Piles

II-1 Rappel

II-1-1 Définition.

Ce sont des dispositifs qui fournissent de l'énergie électrique à partir de l'énergie chimique. Les piles sont constituées d'au moins deux électrodes (conducteurs électroniques) qui plongent dans un conducteur ionique et qui sont reliées par un fil conducteur.

L'électrode où aura lieu une oxydation sera l'anode. C'est le pôle négatif (-). Elle est caractérisée par un potentiel Ea. L'électrode où aura lieu une réduction sera la cathode. C'est le pôle positif (+). Elle est caractérisée par un potentiel Ec .

Ec est toujours supérieur à Ea.

La différence de potentiel entre les deux électrodes, c'est à dire entre la cathode et l'anode est appelée force électromotrice (notée f.e.m) de la pile.

$$(f.e.m.)_{pile} = E_{(cathode)} - E_{(anode)} > 0 \quad \text{ou} \quad f.e.m. = E_{(+)} - E_{(-)}$$

Il existe deux types de piles :

a- Les piles électriques, que l'on appelle également « piles » ou générateurs primaires, déchargent leur énergie électrique sans pouvoir reconstituer le produit chimique sous sa forme originale. La réaction chimique qui se déroule au sein de telles piles est donc irréversible.

b- Les accumulateurs ou générateurs secondaires, sont rechargeables. Ils peuvent reconstituer le composé chimique si on leur apporte de l'énergie électrique extérieure, avec un courant de sens opposé au courant de charge.

Une pile est notée conventionnellement de la manière suivante :

Anode / solution du comp anod // solution du comp cathod / Cathode

II-2 Piles électriques ou générateurs primaires

II-2-1 Pile Volta

Elle est constituée d'une lame de zinc et d'une lame de cuivre plongeant dans une solution d'acide sulfurique. $Zn/ H_2SO_4/ Cu$

Comp cathod. Réd. $H^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ Si pH = 0 Er = 0.0V

Comp. Anod. Oxy. $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ Eox(Zn) = - 0.76V/ENH

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ Eox(Cu) = 0.33V/ENH

Eox(Zn) = -0.75V < Eox(Cu) = 0.35V, donc c'est la dissolution du zinc qui aura lieu d'où

Eox(Zn) = Ea

Bilan de la pile :

$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ Ainsi,f.e.m = Er –Eox = Ec- Ea = 0- (-0.76) = 0.75V

II-2-2 Pile Daniell

Elle est constituée par :

- Une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc (SO_4^{2-}, Zn^{2+}). On a donc le couple Ox/Red (Zn^{2+}/Zn).
- Une tige de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre (SO_4^{2-}, Cu^{2+}) c'est à dire le couple Cu^{2+}/Cu.

Les deux solutions $[ZnSO_4] = 1M$ et $[CuSO_4] = 1M$ sont séparées par une paroi poreuse évitant le mélange des deux solutions mais permettant le passage du courant électrique dû à la migration des ions.

Réactions

$E°_{Cu^{2+}/Cu} > E°_{Zn^{2+}/Zn}$

Dissolution de la lame de Zn. $E°_{Zn^{2+}/Zn} = - 0,75$ V

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad \text{Oxydation (pôle négatif)}$$

Dépôt de cuivre sur la lame de Cu. $E°_{Cu^{2+}/Cu} = + 0,33$ V

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \quad \text{Réduction (pôle positif)}$$

La force électromotrice (f.e.m.) : $\Delta E = Ec - Ea = 0,33 - (- 0,75) = 1,08$ V

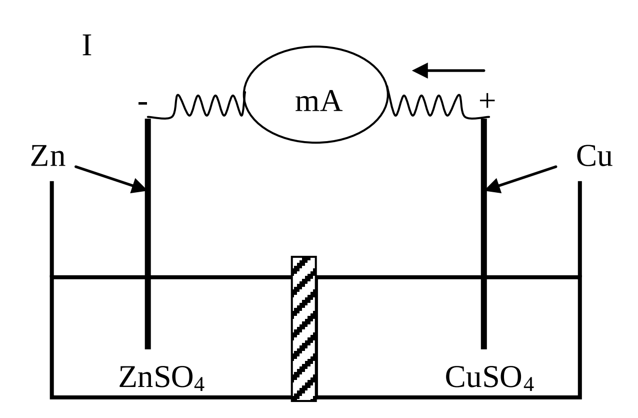


Schéma de la pile de Daniell

II-2-2 Pile Weston

Elle est constituée de deux compartiments de même structure : un métal recouvert d'un sel de ce métal et plongeant dans une solution contenant l'anion de ce sel.

Ex $^{-}$ Cd / $CdSO_4$ / K_2SO_4 / Hg_2SO_4/Hg $^{+}$

$$Cd + SO_4^{2-} \rightarrow CdSO_4 + 2e^-$$

$$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$$

$$Cd + Hg_2SO_4 \rightarrow 2Hg + CdSO_4$$

f.e.m = E° (+) - E° (-) = 1,01 v/ENH

C'est une pile dont la f.e.m ne varie pas au cours de son fonctionnement.

II-2-3 Pile Leclanché

La forme la plus commune des générateurs primaires est la pile Leclanché ou pile au bioxyde de manganèse-zinc, inventée par le chimiste français Georges Leclanché dans les années 1870. L'électrolyte est un mélange à base de chlorure d'ammonium et de chlorure de zinc. L'électrode négative est constituée de zinc□, l'électrode positive est une plaque de charbon de cornue entourée d'un mélange de bioxyde de manganèse. Cette pile a une force électromotrice de 1,5 V et débite des courants de faible intensité. Elle existe sous quatre formes commerciales : trois piles cylindriques de diamètre différent et une pile plate de 4,5 V. La pile Leclanché a été améliorée, en particulier par Féry. On a ensuite construit des piles à liquide immobilisé par une substance absorbante ou piles sèches, que l'on utilise beaucoup actuellement.

A l'anode $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

A la cathode $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 6H_2O$

Parmi les générateurs primaires les plus employés, on peut également citer la pile alcaline à l'oxyde de mercure-zinc, introduite pendant la Seconde Guerre mondiale. Elle peut être fabriquée sous la forme d'un petit disque, et est utilisée sous cette forme dans les prothèses auditives et en photographie. L'électrode négative est constituée de zinc, l'électrode positive, d'oxyde de mercure, et l'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium.

A l'anode Zn → $Zn^{2+} + 2e^-$

A la cathode $HgO + H_2O + 2e^-$ → $Hg + 2\,OH^-$

De nombreuses recherches sont menées pour améliorer la fiabilité, la durée de vie et l'énergie massique de ces piles. On étudie en particulier les piles au lithium, les piles zinc-air et les piles à électrolyte organique ou solide.

II-3 Accumulateurs ou générateurs secondaires

II-3-1 Accumulateurs au plomb

Inventé en 1859 par le physicien français Gaston Planté, Il est constitué d'un empilage d'électrodes positives, de séparateurs et d'électrodes négatives placées dans un bac couvert. Il peut délivrer un courant électrique intense (de 100 à 500 A), mais se décharge rapidement.

L'électrolyte est une solution diluée d'acide sulfurique, l'électrode négative est une plaque remplie de plomb «□spongieux□»□; l'électrode positive est une plaque contenant une pâte d'oxyde de plomb. Les séparateurs sont des feuilles rectangulaires, placées entre les plaques positives et les plaques négatives. Elles doivent, entre autres :

- être constituées d'un isolant parfait□□

- avoir une grande perméabilité aux ions porteurs du courant□ et une porosité élevée.□

- présenter une bonne tenue à l'acide sulfurique.

$^-\ Pb / H_2SO_4 / PbO_2 / Pb\ ^+$

En fonctionnement, l'électrode négative au plomb produit des électrons libres et des cations (ions positifs) de plomb. Les électrons parcourent le circuit électrique extérieur et les cations de plomb se combinent avec les anions (ions négatifs) sulfates dans l'électrolyte, pour former le sulfate de plomb. Lorsque les électrons retournent dans la cellule par l'électrode positive, une nouvelle réaction a lieu. L'oxyde de plomb se combine avec les ions hydrogène

dans l'électrolyte et avec les électrons pénétrant dans la cellule pour former de l'eau et libère des cations de plomb dans l'électrolyte pour former du sulfate de plomb.

A l'anode

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$$

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$$

A la cathode

$$PbO_2 + 4\,H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2\,H_2O$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$$

$$PbO_2 + 4\,H^+ + 2e^- + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2\,H_2O$$

Une batterie au plomb se décharge lorsque l'acide sulfurique se transforme progressivement dans l'eau et que les électrodes se transforment en sulfate de plomb. Lorsque la cellule est rechargée, les réactions chimiques décrites précédemment s'inversent jusqu'à ce que les produits chimiques aient retrouvé leur état originel. Une batterie au plomb a une durée de vie utile d'environ quatre ans. La capacité de l'accumulateur est le produit de l'intensité de décharge par la durée de fonctionnement□, elle s'exprime en Ah et correspond à la quantité d'électricité que le dispositif peut restituer.

On définit également la *capacité massique* de l'accumulateur : c'est la capacité de l'accumulateur par kilogramme de réactif chimique utilisé). Les batteries au plomb les plus performantes fournissent environ 30 Ah/kg, et de 40 à 45 Wh/kg *(énergie massique),* lors d'une décharge totale durant cinq heures. Aux basses températures (inférieures à -□18□°C), la capacité d'un accumulateur diminue.

II-3-1 Accumulateurs alcalins

Ils existent sous deux formes : les accumulateurs au nickel-cadmium et les accumulateurs à l'argent-zinc.

Accumulateurs au nickel-cadmium et au nickel-fer

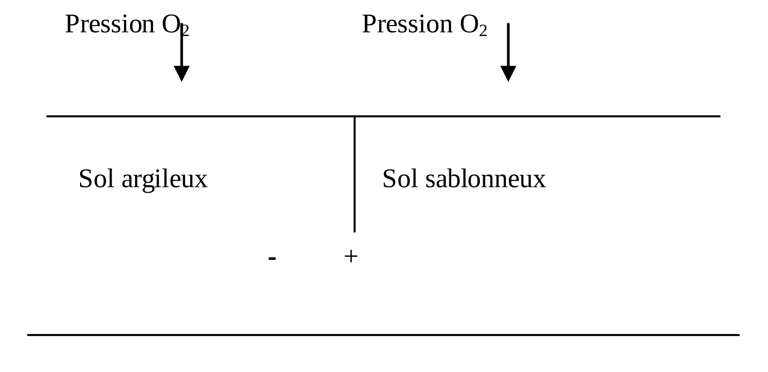
Ils résultent des travaux de l'Américain Thomas Edison et de différents scientifiques français dans les années 1900. Le principe de fonctionnement de ces accumulateurs est analogue à celui de la batterie au plomb. Les seules différences : les électrodes sont des plaques d'hydrate de nickel et de cadmium, ou d'hydrate de nickel et de fer ; l'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium (potasse). La tension aux bornes de ces accumulateurs est de 1,25 V. Ils débitent des courants de grande intensité, mais ont une durée de vie assez courte.

Accumulateurs à l'argent-zinc

Ils ont été mis au point en 1941, par H. André. L'électrolyte est une solution de potasse dans laquelle plongent l'électrode positive, essentiellement en oxyde d'argent, et une électrode négative à base de zinc. Aux bornes de ces accumulateurs, on mesure une tension de 1,5 V. Ils ont une énergie massique de 120 Wh/kg, soit 3 fois celle des accumulateurs précédents. Cependant, en raison de leur coût élevé, on les utilise pour des applications spécifiques.

II-4 Pile à aération différentielle (naturelle)

Le principe est basé sur une différence de pression d'oxygène entre deux sites différents. Par exemple, la géométrie ou la structure d'une pièce immergée (canalisations souterraines) peut rendre le transport de l'oxygène rapide vers une partie et lent vers l'autre. La partie la mieux aérée constituera la cathode.



II-5 Pile à combustible

Contrairement aux piles électriques ou aux batteries, une pile à combustible ne se décharge pas ou n'a pas besoin d'être rechargée. Elle fonctionne tant qu'elle est alimentée en continu par un combustible et un oxydant.

Une pile à combustible est constituée d'une anode, alimentée par un combustible, en général l'hydrogène, l'ammoniac ou l'hydrazine, et d'une cathode alimentée par un oxydant, en général, l'air ou l'oxygène. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur ionique.

Pour une pile à hydrogène et à oxygène avec un hydroxyde d'un métal alcalin comme électrolyte, la réaction à l'anode est

$$H_2 + 2OH^- \longrightarrow 4H_2O + 2e^-$$

la réaction à la cathode,

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-.$$

La tension de la pile, dans ce cas, est d'environ 1,2 V mais elle diminue lorsque la charge est augmentée. L'eau produite à l'anode doit être constamment soutirée pour que la pile ne soit pas submergée. Les piles à combustible hydrogène-oxygène utilisant des électrolytes à membranes échangeuses d'ions ou à acide phosphorique immobilisé ont trouvé leurs premières applications dans les programmes spatiaux, respectivement, de Gemini et Apollo.

D'autre part, les piles à combustible avec électrolyte à carbonate fondu sont également en développement. L'électrolyte est solide à température ambiante mais liquide, avec l'ion carbonate conducteur, à la température de fonctionnement (de 650° à 800 °C). Ce système présente l'avantage d'utiliser du monoxyde de carbone comme combustible et, par conséquent, les mélanges monoxyde de carbone et hydrogène, tels que ceux produits par la gazéification du charbon, pourraient être utilisés comme combustibles. Les températures relativement

élevées de fonctionnement des piles à carbonate fondu facilitent l'évacuation de l'eau formée sous forme de vapeur.

II-6 Pile de concentration

Elle est basée sur une différence de concentration entre les espèces électroactifs.

Le matériau constituant les électrodes a une concentration variable. Les électrodes à gaz ou à amalgame rentrent dans cette classification.

$$Pb(Hg)\ [a_1]\ /\ PbSO4\ \ /\ Pb(Hg)\ [a_2]$$

$Pb (Hg) \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

$$\mathbf{E = E° (Pb^{2+} / Pb) + \frac{0.06}{2} \log \frac{a (Pb^{2+})}{a (PbHg)}}$$

Si $a_1 > a_2 \Rightarrow E_2 > E_1$

Donc compartiment 1 oxydation $Pb (Hg)_1$!±! $Pb^{2+} + 2e^-$

compartiment 2 réduction $Pb^{2+} + 2e^-$!±! $Pb (Hg)_2$

$Pb (Hg)_1$ ±! $Pb (Hg)_2$

Dans ce cas, le plomb migre spontanément de l’électrode de forte activité vers celle de faible activité.

$$\mathbf{f.e.m = E_2 - E_1 = \frac{0.06}{2} \log \frac{a_1 (PbHg)}{a_2 (PbHg)}}$$

Chap 6

Dosage oxydo-réducteur

Pour traiter ce chapitre, nous nous baserons sur un exemple

Dosage de Fe^{2+} par MnO_4^-

$E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V ; $E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,52$ V à pH = 0

$$(Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1\ e^-) \quad \times 5$$

$$(MnO_4^- + 5\ e^- + 8\ H_3O^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12\ H_2O) \quad \times 1$$

$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H_3O^+ \rightleftharpoons 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12\ H_2O$$

	Fe^{2+}	MnO_4^-	Fe^{3+}	Mn^{2+}
t = 0	n_0	0	0	0
t	$n_0 - 5\ n$	0	5 n	n
$x = n/n_0$	$n_0\ (1 - 5x)$	0	$5\ n_0\ x$	**$n_0\ x$**
P. Eq	≈ 0	≈ 0	n_0	$n_0/5$
Après P. Eq	≈ 0	$n - n_0/5$ $n_0\ (x - 1/5)$	n_0	$n_0/5$